



Characterization of SMM and Encapsulated Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT) by using Scanning Tunneling Microscope (STM) and Spin-Polarized STM(SP-STM)

著者	Ara Ferdous
number	86
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3240号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00126107

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	ARA FERDOUS	提出年	令和元年
学位論文の 題 目	Characterization of SMM and Encapsulated Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT) by using Scanning Tunneling Microscope (STM) and Spin-Polarized STM (SP-STM) 走査型トンネル顕微鏡(STM)とスピン偏極 STM(SP-STM)を用いた単分子磁石と内包単層カーボンナノチューブの解析		

論文目次

Contents

Introduction

1 Single molecule magnets

- 1.1 Single molecule magnets and classical bulk magnet
- 1.2 Application of single molecule magnet
- 1.3 Double decker Phthalocyanine molecule (TbPc₂)

2 Scanning tunneling microscopy (STM)

- 2.1 Scanning tunneling microscope
- 2.2 Scanning tunneling spectroscope

3 Kondo effect

- 3.1 The anomaly of electron transport at low temperature
- 3.2. Anderson model and Kondo resonance peak
- 3.2 Kondo effect detected by STM

4 STM Study on TbPc₂ molecule on Ag(111)

- 4.1 Introduction
- 4.2 Experiment
 - 4.2.1 Synthesis of molecule

4.2.2 Sample preparation and condition of STM observation

4.2.3 DFT calculation

4.3 Adsorption configuration of TbPc₂ molecule on Ag(111)

4.3.1 Isolated molecule of TbPc₂ on Ag(111)

4.3.2 Molecular film of TbPc₂ on Ag(111)

4.3.3 dI/dV mapping of TbPc₂ on Ag(111)

4.4 A local spin observation and magnetic response of TbPc₂ on Ag(111)

4.5 Results and Discussion

4.6 Summary

5 SP-STM study on TbPc₂ on Co bilayer on Au(111)

5.1 Introduction

5.2 Experiment

5.2.1 Synthesis of molecule

5.2.2 Sample preparation and environment of STM observation

5.2.3 Benefits of the use of Co bilayer

5.2.4 How to make spin polarized tip

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Adsorption of Co island on Au(111) substrates

5.3.2 Adsorption of TbPc₂ molecule on Co island on Au(111) substrates

5.3.3 Conductance mapping change with outer magnetic field B

5.3.4 Conductance mapping change with different bias voltage

5.3.5 Model of the energy diagram of TbPc₂ molecule

5.4 Summary

6 STM study on SMM encapsulated Single Walled Carbon Nanotube

6.1 Introduction

6.1.1 Cooper pair

6.1.2 Cooper pair by STM measurement

6.2 Experiment

6.3 Results and discussion

6.4 Summary

Abstract

Nano-scale magnetic materials such as Single Molecule magnet (SMM) attract attentions in research because of its applications in the spintronic devices and quantum information processes. SMM is a class of molecules which behave like a magnet even as a single molecule unit. Even though the bulk properties of these molecules are promising for the use of electronic materials, the control of the interface between the molecules and the metal-electrode and the characterization of the spin states are mandatory for successful use of these molecules in the spintronics application. In my experiments, we investigated a SMM bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc_2) molecule film by using low temperature Scanning Tunneling Microscope (STM) and Spin Polarized Scanning Tunneling Microscope (SP-STM). The expected stronger molecule-substrate interaction, however, appears as intriguing dI/dV mapping image which reveals the spatial distribution of the density of states (DOS). We identify the contrast reversal in the dI/dV mapping for the molecules of $\theta=45^\circ$ and $\theta=30^\circ$ at the sample voltages of $V=0.7$ eV and 1.1 eV. In the first layer TbPc_2 molecule film, the Kondo resonance is hardly observed, which is due to annihilation of the π radical spin by the charge transfer from the substrate to the molecule. Instead we observe a Kondo peak for the molecule on the second layer, for which the spin recovers due to the reduction of the coupling with the substrate. In addition, when a magnetic field of 2 T normal to the surface is applied, the second layer molecule shows a sharp dip at Fermi level. We attribute this to the inelastic tunneling feature caused by the spin flipping. This feature is not observed for the $\text{TbPc}_2/\text{Au}(111)$ system, suggesting the decoupling between the TbPc_2 molecule and $\text{Ag}(111)$ by the presence of the first layer produces inelastic

feature in the tunneling spectra.

In order to investigate the molecule substrate interaction by using STM, we observed the intermediate molecule-substrate interaction for Ag(111) substrate with TbPc_2 than that of Au(111) and Cu(111) substrate. Then, we demonstrate a direct visualization of the magnetic hysteresis of TbPc_2 adsorbed on the Co islands which covers a sub-monolayer region of Au(111) surface by utilizing the SP-STM. In this experiment, we found that the TbPc_2 molecule is spin polarized with attached to the ferromagnetic Co islands. The result of the SP-STM measurements showed that the spin of the TbPc_2 is antiferromagnetically coupled to the magnetization of the Co island. Moreover, an opening in the hysteresis curve even with the frozen magnetization of the Co island, unlike that with near-zero remanence typically reported for the bulk crystal and non-magnetic substrate is observed. Moreover, to develop the storage device capability, encapsulated single walled carbon nanotube (SWNT) is the very promising and foreshadows material in the field of nanoelectronics because of its multidimensional and exceptional electronic and magnetic properties. In my STM experiment with TbPc_2 encapsulated SWCNT, we have observed magnetic and superconducting behavior of SMM encapsulated SWCNT where a cooper pair as twin peak appeared in STS at $\pm 50\text{mV}$.

別 紙

論文審査の結果の要旨

20 世紀は電子の電荷の自由度に基づくエレクトロニクス時代といわれていたが、今 21 世紀は電子の電荷とスピンの自由度に基づくスピントロニクス時代であるといわれている。スピントロニクスを用いた磁気記録素子は情報の不揮発性、操作速度の速さ、省エネルギーなどの利点がある。これまで、スピントロニクスには古典磁石が用いられていたが、これはスピンが強磁性的に 3 次的に並ぶことから生じている (3D 磁石)。一方、単分子磁石は $U=|D|S^2$ (D =一軸異方性、 S =スピン量子数) の 2 極所ポテンシャルをもっていて、ブロッキング温度以下ではスピンの上向きか下向きに凍結され、磁化をかけることにより磁気ヒステリシスを示すことから、古典磁石と全く異なる機構で生じるために (0D 磁石)、21 世紀のナノ分子磁石と呼ばれている。すなわち、1 個の単分子磁石が 1 個の磁石として働くために、1 個の磁気記録素子となる。これを用いれば「ムーアの限界」を超越することが出来る。単分子磁石の一つであるダブルデッカー型フタロシアニン Tb(III)錯体 (TbPc2) はフタロシアニン配位子に π ラジカルをもつことから中性の単分子磁石である。Ferdous Ara は、この単分子磁石の近藤共鳴に関する研究を行った。

近藤効果とは、金属が少量の磁性不純物を持っていると、温度を下げていくと金属電子 (自由電子) と磁性不純物が近藤一重項を作って半導体的な挙動に変わる現象である。これまでに走査型トンネル顕微鏡 (STM) と走査型トンネルスペクトロスコーピー (STS) を用いて、金基盤と銅基盤に TbPc2 を真空蒸着して、近藤共鳴に関する研究は行われてきた。金基盤を用いたときにはフタロシアニン配位子上の π ラジカルが磁性不純物として働き、STS により近藤共鳴が観測された。一方、銅基盤を用いた場合、TbPc2 と銅基盤との相互作用が強くて、銅基盤から TbPc2 に電子が移動して π ラジカルと一重項を作るために、近藤共鳴は観測されなかった。そこで周期律表の金と銅の間にある銀基盤を用いて近藤共鳴の実験を行った。TbPc2 の第一層では銅基盤と TbPc2 の齟齬作用が強くて電子移動が起こって一重項となったために近藤共鳴は観測されなかった。一方、TbPc2 の第二層では近藤共鳴が観測された。これは、第一層の TbPc2 が銀基盤と第 2 層の TbPc2 の相互作用を抑えたために π ラジカルが生き残って、今ために近藤共鳴が観測されたのである。このように金<銀<銅の順で相互作用が強いことを明らかにした。

次に、金基盤上に強磁性体のコバルトを蒸着して、そこの端に TbPc2 を蒸着して STS を測定すると、フタロシアニン配位子上の π ラジカル上だけでなく、中心の Tb(III)4f8 上でも近藤共鳴が観測された。これは世界で始めて単分子磁石の近藤共鳴を観測したことになる。

上記の研究成果は、博士論文としてふさわしい新規性を有しており、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって Ferdous Ara 提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。